

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-510666

(P2004-510666A)

(43) 公表日 平成16年4月8日 (2004. 4. 8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 3 0 B 29/30

C 3 0 B 29/30

A

2 H 0 7 9

C 3 0 B 33/02

C 3 0 B 29/30

B

4 G 0 7 7

G 0 2 B 1/02

C 3 0 B 33/02

G 0 2 F 1/03

G 0 2 B 1/02

G 0 2 F 1/03 5 0 1

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2001-535090 (P2001-535090)  
 (86) (22) 出願日 平成12年11月6日 (2000. 11. 6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成14年5月7日 (2002. 5. 7)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/041939  
 (87) 国際公開番号 WO2001/033260  
 (87) 国際公開日 平成13年5月10日 (2001. 5. 10)  
 (31) 優先権主張番号 09/434, 673  
 (32) 優先日 平成11年11月5日 (1999. 11. 5)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 598098386  
 クリスタル テクノロジー インコーポレ  
 イテッド  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア パロ  
 アルト イースト メドウ サークル 1  
 O 4 O  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100094798  
 弁理士 山崎 利臣  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也  
 (74) 代理人 100114890  
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ  
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 予め状態調節されたニオブ酸リチウムおよびタンタル酸リチウムの結晶およびその製法

## (57) 【要約】

ニオブ酸リチウム結晶またはタンタル酸リチウム結晶を予め状態調節して、計画的にその伝導性を増大させ、このように表面電荷を減少する能力が増大された結晶が提供される。表面電荷を減少することは、結晶が破滅的に放電し、かつ結晶が配合されるデバイスの性能に不利に影響するリスクを減らす。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ニオブ酸リチウム結晶またはタンタル酸リチウム結晶を予め状態調節して結晶表面の電荷を減少する結晶の能力を増大させる方法において、結晶を化学的に還元する雰囲気下で加熱し、かつ前記結晶を化学的に還元する雰囲気下でその温度を約 250℃以下まで減少させることにより急冷することを含む、ニオブ酸リチウム結晶またはタンタル酸リチウム結晶を予め状態調節する方法。

**【請求項 2】**

結晶を化学的に還元する雰囲気下で、その温度を約 250℃～約 100℃の間に減少させることにより急冷する、請求項 1 記載の方法。

10

**【請求項 3】**

さらに急冷された結晶を酸化雰囲気下で室温まで冷却する工程を含む、請求項 2 記載の方法。

**【請求項 4】**

加熱工程は、結晶を 400℃より高い温度まで加熱することを含む、請求項 1 記載の方法。

**【請求項 5】**

加熱工程は、結晶を約 400℃～約 1140℃の間の温度範囲まで加熱することを含む、請求項 4 記載の方法。

**【請求項 6】**

化学的に還元する雰囲気がアルゴン、水、水素、窒素、二酸化炭素、一酸化炭素およびこれらの組合せ物から選択されたガスを含む、請求項 1 記載の方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

本発明は、予め状態調節されたニオブ酸リチウムおよびタンタル酸リチウムの結晶およびその製法という名称で 1997 年、7 月 25 日に提出された出願番号 08/900, 179 の先願米国特許の一部継続出願である。

**【0002】****本発明の分野**

本発明は、ニオブ酸リチウムおよびタンタル酸リチウムの改善された結晶、ならびに弾性表面波フィルターデバイスのような電氣的用途に使用するために、このような結晶を予め状態調節する方法に関する。

30

**【0003】****本発明の背景**

ニオブ酸リチウム (LN) およびタンタル酸リチウム (LT) は、弾性表面波 (SAW) の信号処理、案内波の光変調およびスイッチング、ならびに電子光学的レーザーの Q スイッチングおよび変調を含めて多種多様の電氣的用途に広範に使用されている。このタイプの用途に適した LN 結晶および LT 結晶についての物理学的な基礎は、原子的規模の結晶構造にあり、この構造は、SAW を基礎とするデバイスに有用な結晶の自然な圧電気応答、光学的集積デバイスに有用な電子光学的応答および焦電気検出器に有用な焦電気応答を生じる。幾つかの用途において重要であり得る LN および LT の別の特性は、結晶の光学吸収にある。例えば、光学的集積デバイスは、比較的小さな光学吸収を必要とするが、他方、他のデバイス、例えば SAW フィルターは、低い光学吸収を必要としない。幾つかの場合において、結晶のこの自然な物理的応答は、結晶処理を複雑にする可能性があり、かつ結晶が配合されるデバイスに不利に影響する可能性がある。

40

**【0004】**

結晶の焦電気応答または圧電気応答は、二次加工された結晶の外側表面を、結晶の温度変化に応じてまたは結晶に加えられた機械的応力に応じて帯電させる。この表面電荷は、自然と短絡する可能性があり、点火と関連して、著しい処理または性能の欠陥を引き起こし、結晶の亀裂さえも引き起こす。このような性能の欠陥の 1 つの共通の例は、デジタル

50

無線用途において使用される L N を基礎とする S A W フィルターの受け入れがたい高いビットエラー速度にある。このようなタイプの欠陥を回避するために、このタイプのフィルターに対する常用の生産プロトコルは、このようなスプリアスの焦電気または圧電気により誘発された欠陥を生じる傾向にあるフィルターを排除するように設計された、高価で費用のかかるデバイス試験を含んでいる。

#### 【0005】

L N 結晶または L T 結晶を電子デバイス中に配合する方法は、不時の望ましくない焦電気または圧電気の応答を呼び出す条件に結晶をさらすという数工程を含む。表面電荷の意図しない蓄積に関連した問題のリスク、例えば製造中での前記電荷の崩壊的放電を減少させることに努力する場合には、製造業者は、結晶をデバイス中に配合する費用、時間および煩雑さが著しく付加される数工程を取らなければならなかった。

#### 【0006】

常法によって製造された L N 結晶および L T 結晶に関連して、表面電荷は、結晶自体内または周囲環境からの遊離電荷の移動によって中和されるように時間と共にゆくゆくは崩壊しうる。この自然な崩壊は、表面電荷の発生後に起こり、かつ結晶表面が結晶の自然な焦電気または圧電気の応答の結果として帯電される程度を何等軽減するものでもないし、最小化するものでもない。

#### 【0007】

弾性表面波 (S A W) のフィルターデバイス、案内波の光変調およびスイッチング、ならびに電子光学的な Q スwitching および変調のような用途に対して信頼のある L N 結晶および L T 結晶についての要求が増大していることに関連して、このような用途に対して望ましい性質を連続的に示しかつ過剰のスプリアスの焦電気または圧電気の表面電荷の蓄積と関連した欠点を蒙らない L N 結晶および L T 結晶が必要とされる。

#### 【0008】

##### 本発明の要約

本発明によれば、L N 結晶または L T 結晶は、結晶表面の電荷を減少させる結晶能力を増大させるために予め状態調節される。本発明による結晶は、好ましくは電荷が発生すると同程度に迅速に (結晶の自然な焦電気または圧電気の応答によって引き起こされる) 表面電荷の蓄積を有効に減少させるかまたは消滅させることによって電荷を減少させることができる。

#### 【0009】

また、本発明は、結晶表面の電荷を減少させる結晶の能力を増大させるために L N 結晶または L T 結晶を予め状態調節する方法に関する。本発明の方法の見地の好ましい 1 実施態様において、結晶表面の電荷を減少させる結晶能力は、結晶内の自由電子密度を増大させるために、結晶を熱と化学的に還元する雰囲気との組合せ物にさらし、続いて得られた結晶を約 250 ~ 約 100 °C の範囲内で制御して急冷することによって増大されている。この結晶を急冷した後に酸化または還元雰囲気下で室温まで冷却してもよい。

#### 【0010】

本発明は、結晶の自然な焦電気または圧電気の応答によって誘発される結晶表面上の電荷、特に結晶が配合されているデバイスの標準の操作とは無関係に機械的応力または温度変化の結果として形成される表面電荷の蓄積を有効に最小化することができる結晶を提供する。好ましい 1 実施態様において、予め状態調節された結晶は、表面電荷が発生される程度と同程度に迅速に変化を中和するかまたは消滅させることによって表面電荷を減少させることができる。

#### 【0011】

##### 有利な実施態様の詳細な説明

本発明による L N (Li<sub>2</sub>O と Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> から形成された化合物) 結晶および L T (Li<sub>2</sub>O と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> から形成された化合物) 結晶は、弾性表面波 (S A W) の信号処理、案内波の光変調およびスイッチング、ならびに電子光学的レーザーの Q スwitching および変調のような用途に好適な結晶を形成させる圧電気応答および焦電気応答を示す。本発明

10

20

30

40

50

は、以下のLN結晶の記載内容に記載されているが、この記載は、LTのような他のタイプの結晶に等しく適用できるものと考えられる。

【0012】

LN結晶およびLT結晶は、数多くの技術によって成長させることができ、その中で最もよく知られたものは、チョクラルスキーによる技術である。このチョクラルスキーによる技術の概論は、Current Topics and Material Science, 第1巻, E. Kaldis編, North Holland Publishing Co., 1978, ch. 7 Dr. Armin Raeuber, 第545～548ページに見出すことができ、その内容を参照してここに導入する。チョクラルスキーによる技術によって成長されたLN結晶は、熔融液からLNを引上げることによって達成される。ほぼ任意の常用の結晶引上げ装置を使用することができる。加熱されるLNが入っている坩堝は、白金であってよい。雰囲気に対しての特殊な要求は何もなく、この場合には、空気を用いるのが多くの状態において好ましい。

10

【0013】

本発明の従来の技術に記載されているように、LN結晶は、自然な圧電気応答および焦電気応答を示す。結果として、下記の比較例に説明されているように、ウェファアの形のLN結晶は、温度変化を受けた際の表面電荷、例えばこのような結晶が処理されかつ電気デバイス中に配合された際か、またはこのデバイスが使用された際に受けた表面電荷を蓄積する。自然に消滅させるために拡張された時間（例えば、15～20時間）を取ることができる前記表面電荷は、デバイスの機能不調または欠陥をまねきうる点火または短絡を引き起こしうるか、または結晶の亀裂さえも引き起こす。これとは異なり、実施例および次の比較例に記載されているように、本発明の予め状態調節されたLNウェファアは、結晶の自然な焦電気応答から生じる表面電荷の少なくとも一部の蓄積を有効に減少させることができる。表面電荷を有効に減少させることにより、(1)点火のリスクを減少し、デバイス欠陥のリスクを減少させることができ；かつ(2)表面電荷の蓄積を減少するために通常使用される費用と時間のかかる処理工程の必要性は、回避される。

20

【0014】

特定の理論に限定する意図はないが、しかし、本発明の予め状態調節された結晶について観察された表面電荷の減少は、予め状態調節されなかった結晶と比較して予め状態調節された結晶の導電性が増大した結果であると考えられる。有利には、結晶の導電性は、意図した目的にとって望ましい結晶を形成させる他の物理的性質および電氣的性質の点で著しい変化なしに増大される。この導電性の増大は、+5の酸化状態から+4の酸化状態へのニオブまたはタンタルの一部の酸化状態の有効な変化により生じるものと考えられる。電子密度の増大は、結晶の導電性を増大するものと考えられ、この場合この結晶は、結晶の自然な圧電気応答または焦電気応答により生じる表面電荷を迅速に中和させるかまたは消滅させることができる。LN結晶を予め状態調節する1つの好ましい方法は、下記に記載されている。また、結晶の他の物理的性質および電氣的性質に不利な影響を及ぼすことなしに結晶の導電性を増大させることができる他の技術は、本発明によれば、表面電荷を減少させるLN結晶またはLT結晶の能力を増大させるために使用することもできる。下記の特許な方法は、対照の簡易化および簡便性のために好ましい。

30

40

【0015】

本発明によるLN結晶またはLT結晶は、結晶表面上の電荷を中和させるかまたは消滅させる結晶能力を増大させるために処理された。予め状態調節されていない結晶とは異なり、好ましい実施態様の方法を使用することにより状態調節された予め状態調節された結晶は、明るい灰色から暗青色または黒色までの範囲の色を示す。結晶は、結晶を状態調節するために使用される状態に依存して、明色に着色されていても、または不透明であってもよい。この色の変化に関連して、好ましい実施態様の予め状態調節された結晶は、光学吸収が重要な結晶の性質でない場合の用途にとって好ましい。予め状態調節された結晶は、焦電気応答を呼び出す条件にさらされた後に、本発明による予め状態調節を行わずに同じ条件にさらされた結晶から観察される表面電荷よりも少なく表面電荷を示す。実施

50

例中に下記したように、一定の状態の場合には、好ましい実施態様の予め状態調節された結晶は、測定可能な表面電荷の形成を生じる焦電気応答を通常呼び出す温度変化にさらされた後に、測定可能な焦電気帯電を何も示さない。

#### 【0016】

本発明によるLN結晶を予め状態調節する1つの方法は、化学的に還元する雰囲気下でLN結晶のウェファァーを熱にさらすことを含む。ウェファァーを予定した時間の間、所望の温度にさらした後に、このウェファァーは、結晶を化学的に還元する雰囲気下で約250～約100℃の範囲内の温度に冷却することにより急冷される。次に、急冷された結晶は、還元雰囲気または酸化雰囲気下、たとえば空気の下で室温まで冷却するのが有利である。LN結晶ウェファァーの好適な予めの状態調節は、約1分～約200分の程度の滞留時間で窒素ガス85%と水素ガス15%の雰囲気下で約500℃を上回る炉中でウェファァーをターゲット温度にさらすことによって達成できる。ウェファァーを予定された時間の間ターゲット温度にさらした後に、このウェファァーは、オープン中の結晶をはじめに加熱しておいた同じ還元雰囲気下または異なる還元雰囲気下で冷却することにより急冷できる。結晶を還元雰囲気下で急冷し（酸化雰囲気に対抗するように）、より高い温度で起こる還元の戻りを回避するのが好ましい。急冷の目的は、化学的に還元する雰囲気下での初期加熱工程から生じる非平衡条件を維持しながら結晶を冷却することである。理論に制限されることなく、化学的に還元する雰囲気下での初期加熱工程は、準安定な条件を結晶に与えていると考えられるが、その際、結晶はその酸素含有率に関して平衡ではない。急冷工程は、この準安定な状況を固定(lock in)すると考えられる。この非平衡条件を有効に固定するに際して、初期加熱工程で達成された還元の戻りを最小化するかまたは回避するために、冷却工程を化学的に還元する雰囲気下で実施する必要があると考えられている。結晶が約100℃またはそれ以下の温度に到達したら直ぐに、この結晶を化学的に還元する雰囲気または酸化雰囲気下で室温まで冷却することができる。急冷された結晶の冷却を酸化雰囲気下で実施する場合には、還元された結晶の酸化を最小化するために、酸化雰囲気の導入は、結晶温度が約100℃以下に減少した後に行うのが好ましい。

#### 【0017】

以下の実施例中に詳説されているように、焦電気応答を呼び出す条件にさらされた予め状態調節された結晶ウェファァーは、本発明による場合と同じ条件にさらしたが、しかし、予め状態調節されていない同一のウェファァー上に蓄積される表面電荷よりも少ない表面電荷を示す。更に、検出可能な表面電荷が観察される場合には、常用の静電界計量器を使用することにより検出可能なレベル未満で表面電荷を崩壊するために必要な時間の長さは、予め状態調節されていない結晶ウェファァーと比較して予め状態調節された結晶の場合には短い。

#### 【0018】

上記のものおよび以下の実施例に記載されたもの以外に、結晶の望ましい性能特性に不利な影響を及ぼすことなしに表面電荷を減少させる結晶の能力を増大させるのに適した他のターゲット温度、加熱速度および冷却速度、滞留時間および雰囲気も使用することができる。例えば、下記した水素と窒素とのガス混合物の他に、本発明によれば、他のガス、例えば水素だけ、窒素だけ、アルゴン、水、二酸化炭素、一酸化炭素およびこれらの組合せ物を使用することもできる。窒素ガス85%と水素ガス15%との組合せ物は、数多くの市販元から容易に入手可能であるために好ましい。異なるガス混合物は、達成される還元の程度に応じて異なる結果を提供することが予想される。

#### 【0019】

結晶ウェファァーが加熱される速度は、重要なことではないと考えられる。LN結晶の有効な予めの状態調節は、毎分約6℃～約7℃の加熱速度で達成できる。同様に、冷却速度も重要ではないと考えられ、毎分約0.5℃～約100℃の範囲内の冷却速度で達成できるLN結晶の有効な予めの状態調節は良好な結果を提供した。また、前記のものを上回るかまたは下回る他の加熱速度および冷却速度も使用できる。

#### 【0020】

10

20

30

40

50

有効な予めの状態調節は、500℃を上回る炉温度で達成される。好ましくは、この炉温度は、約500℃～約1140℃（ニオブ酸リチウムに対するキュリー温度）、最も好ましくは約750℃～約1140℃の範囲内にある。より高い温度は、好ましい。それというのも、この温度は、前記範囲の下限付近の温度と比較して表面電荷を減少させる結晶の能力の著しい増大を提供するからである。上記範囲の下限付近の温度に近い炉温度に関連して、表面電荷を減少させる結晶の能力の増大が観察されるが、しかし、この増大は、より高い温度で観察される増大と比較して大きくはない。また、このような増大は、500℃を上回る温度で観察されるものを下回るにもかかわらず、表面電荷を減少させる結晶の能力の増大は、約500℃を下回る温度でも観察される。上記したように、結晶の他の性質に対する予めの状態調節の効果に依存して、より低い温度が好適であってもよく、実際に好ましい。

10

#### 【0021】

結晶が本発明によりターゲット温度にさらされる滞留時間は、変動させることができる。所定のターゲット温度および雰囲気に対して滞留時間を増大させることにより、より短い滞留時間でターゲット温度にさらされる結晶と比較して表面電荷の蓄積を減少させる結晶の能力が増大される。より短い滞留時間は、処理時間および処理に対するエネルギー要件を最小化する見地から好ましい。

#### 【0022】

本発明による1つの方法を実施する方法によれば、急冷工程の終了近くに結晶が約100℃またはそれ以下の温度に到達したら直ちに、結晶周辺の雰囲気をゆっくりと酸化雰囲気に変換することができる。100℃を上回る温度で結晶を酸化雰囲気に接触させることの回避は、すでに還元された結晶の酸化を回避するために好ましい。

20

#### 【0023】

以下の比較例および引続く実施例に詳細に記載されているように、自然な焦電気応答を呼び出す条件にさらされた本発明による予め状態調節されたLN結晶ウェファースは、予め状態調節されていないが、同じ条件にさらされた常用のLNウェファースに対して観察された表面電荷を下回る表面電荷を示す。

#### 【0024】

##### 比較例

この比較例により、本発明による予めの状態調節を行なわなかった常用のLN結晶の自然な焦電気応答を詳説する。

30

#### 【0025】

表面法線に対してy方向に64°回転して配向された直径76mmおよび厚さ0.5mmのLNウェファースを、チョクラルスキー法および常用の二次加工法を使用することにより調製した。このウェファースの片面を研磨し、このウェファースは、無色で半透明であった。このウェファースをホットプレート上で125℃で電氣的に中和した。電氣的中和に引き続いて、このウェファースを45分間にわたり80℃まで冷却し、かつ同じホットプレートを用いて80℃で維持した。Monroe Electronics社からDigital Stat-Arc 2, Model No. 282-1の商標名で入手できる実験室用静電界計量器を使用することにより、ウェファース表面は、ウェファースの全表面積に対して少なくとも $5 \times 10^{-9}$ クーロンの電荷を有することが測定された。表面電荷を連続的に監視し、かつ5分間ごとに記録した。80℃でほぼ1時間たった後に、表面電荷を再び測定し、かつ本来の表面電荷の約60%に徐々に崩壊されることが観察された。全表面電荷が80℃でウェファースの全表面積に対して $5 \times 10^{-11}$ クーロンを下回るレベルまで消滅されることが観察されたのは、80℃で約15時間の延長時間後にすぎず、これは、静電界計量器の検出限界であった。

40

#### 【0026】

この比較例の場合には、表面電荷およびその崩壊は、80℃で観察された。室温で検出限界を下回って表面電荷を崩壊させるのに必要とされる時間の長さは、十分に長いであろう。

50

## 【0027】

この比較例により、LNの自然な焦電気応答から生じるLNウェファアの表面電荷および蓄積された電荷を自然に消滅させるのに必要とされる時間の長さが詳説される。

## 【0028】

実施例

この実施例において、本発明により表面電荷を減少させるLNウェファア的能力を増大させるために、LNウェファアを予め状態調節する。

## 【0029】

LNウェファアを、比較例の場合のウェファアの源として役立つ同じボウルから細断した。ウェファアを研磨し、かつ比較例に記載されたウェファアと同一の方法で重ねた。これらのウェファアを、窒素ガス85%と水素ガス15%との混合物が毎分約1.5リットルの速度で流通する封止された炉中に置いた。この炉は、水平方向の直径4インチのアルミナ処理管を備えた3つの帯域の管状炉から成り立っていた。ウェファアを前記処理管の中心に置かれたアルミナ担体によって支持した。アルミナ処理管は、炉から延在しており、従ってこのアルミナ処理管の端部は、さらされかつ冷却されたままである。アルミナ処理管上のリングシールは、封止された炉空隙を提供した。ウェファアを処理管中に入れ、次にこの処理管を端部キャップで封止した。ガス流を流し始め、炉の加熱スケジュールを開始した。炉の温度を室温から毎分約6.7℃の速度でターゲット温度に増加させた。ターゲット温度に到達したら直ちに、この温度を予め定めた滞留時間の間、維持した。滞留時間後、炉を自然冷却させた。一方で、結晶は、その温度が100℃未満に到達するまで化学的に還元された雰囲気中に残した。約100℃未満に到達された後、空気を炉内へ導入することにより、結晶周囲の雰囲気をゆっくりと酸化雰囲気へ変化させた。室温まで到達した後、ウェファアを炉から取り出し、このウェファアの視覚による外観を品質について観察し、かつ記録した。X線回折分析により、物質の本来の結晶構造が確認された。予め状態調節されたウェファアに、比較例に記載と同じホットプレート処理を行ない、温度変化にさらされた後のウェファアの表面電荷、および表面電荷が静電界計量器の検出限界よりも低い $5 \times 10^{-11}$ クーロンを下回って減少することが必要とされる電荷崩壊時間を確認した。ターゲット温度が500℃またはそれ以上で設定されたウェファアおよびターゲット温度が400℃でありかつ滞留時間が200分であるウェファアについては、80℃への冷却直前、冷却中および冷却の完結後に測定された表面電荷は、静電界計量器の検出限界を下回っていた。この観察により、電荷は1秒未満で崩壊したものと推測された。ウェファアの表面抵抗率を、Model 8008 抵抗率試験取付け具を備えたKeithley Instruments Model 487 ピコ電流計/電圧源を用いて測定した。表面抵抗率を、2つの電極の間の環状間隙を横切る200ボルトの電圧を印加することによって測定した。両電極は、環状であり（一方は、大きなドーナツ形状の電極であり、他方は、大きな電極内に位置した小さな環形状のものである）、かつ導電性ゴムを使用することにより、研磨されたウェファア表面に接触されていた。環状電極の“有効な周長”は、16.97センチメートル（6.68インチ）であり、間隙幅は、0.32センチメートル（1インチの1/8）であった。表面抵抗率 $\Sigma$ は、 $6.68 / 0.25 \times U / I = 53.4 \times U / I$ によって記載され、この場合Uは、印加された200ボルトであり、かつディスプレイが安定である場合には、Iは、電圧を印加してから約1分後に読み取られた間隙を横切る電流であった。結果は、第1表にまとめられている。

## 【0030】

## 【表1】

表 1

炉のター ゲット温度 (°C)	滞留時間 (分)	色	表面電荷 (クローン)	表面抵抗 (オーム)	80°Cでの 電荷崩壊時間 (時間)
80°C (比較例)	-	無色／半透明	5.0 E-9	-	16+
400	1	非常に明るい 灰色－無色 ／半透明	5.0 E-9	9.11E+13	16+
400	200	灰色／半透明	<5.0 E-11	-	<1 秒
500	1	灰色／半透明	<5.0 E-11	1.2E+14	<1 秒
550	1	灰色／半透明	<5.0 E-11	-	<1 秒
650	1	暗色の灰色／ 半透明	<5.0 E-11	1.8E+12	<1 秒
700	1	黒色／不透明	<5.0 E-11	-	<1 秒
750	1	黒色／不透明	<5.0 E-11	2.1E+10	<1 秒
800	1	黒色／不透明	<5.0 E-11	6.4E+10	<1 秒
1030	1	黒色／不透明	<5.0 E-11	1.7E+8	<1 秒

## 【0031】

この実施例は、本発明の予め状態調節されたLN結晶ウェフアーがLN結晶ウェフアーの表面電荷を如何にして減少させるのかを説明するものである。

## 【0032】

本発明の概念は、多種多様の物理的特性を有する種々のLN結晶またはLT結晶、例えば直径、厚さおよび配向が変動するウェフアーに簡単に適用できるものと考えられる。このことは、適当な炉温度、滞留時間、化学的還元雰囲気および他のパラメーターを選択することによって達成できる。また、本発明の概念は、ウェフアーの研磨前または研磨後にウェフアーに適用でき、結晶材料のスラブにも適用できるであろう。その上、本発明による方法は、デバイスを製造する異なる段階で、例えばウェフアー上の清浄後またはウェフアー上での金属析出後に実施することもできる。

## 【0033】

本発明の予め状態調節された結晶によって提供される利点および結晶を予め状態調節する本発明による方法は、望ましくない表面電荷の蓄積を生じる焦電気応答または圧電気応答を呼び出す製造条件にさらされるLN結晶およびLT結晶に適用することができる。表面電荷の蓄積を減少させる本発明による予め状態調節された結晶の能力は、意図された方法を実施する結晶の能力に不利な影響を及ぼすとは考えられない。例えば、SAWを基礎とするデバイスについては、通常の操作で発生する機械的応力の周波数および生じる応答は、結晶を配合するデバイスの性能に影響を及ぼさない本発明による結晶を予め状態調節することから生じる表面電荷の消滅速度が幾らか増大するのに十分な高さである。他方で、本発明による予め状態調節された結晶は、結晶が配合される場合のデバイスの製造方法に



由来するかまたはデバイスの使用の間に起こる温度変化または機械的応力から生じる望ましくない表面電荷の蓄積を有効に減少させることができる。それというのも、機械的応力または温度変化の周波数は、通常の操作の場合に発生する周波数よりも著しく短いからである。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
10 May 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 01/33260 A1

- (51) International Patent Classification: G02B 5/20, (74) Agents: GOREN, David, J.; Fish & Richardson P.C., 2200  
Sund Hill Road #100, Menlo Park, CA 94025 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US00/41939 (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KR, KZ, KP, KG, LK, LC, LI, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TR, TM, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) International Filing Date: 6 November 2000 (06.11.2000) (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZW), European patent (AM, AZ, BY, EG, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TO).
- (23) Filing Language: English
- (24) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/434,673 5 November 1999 (05.11.1999) US
- (71) Applicant: CRYSTAL TECHNOLOGY, INC. (US/US); 1040 East Meadow Circle, Palo Alto, CA 94303-4230 (US).
- (72) Inventors: BORDOT, Peter, F. (US/US); 4280 Los Palos Circle, Palo Alto, CA 94306 (US); JUNDT, Dieter, H. (US/US); 993 Karys Way, Sunnyvale, CA 94087 (US); NOBWOOD, Richard, G. (US/US); 5621 Placer Court, San Jose, CA 95134 (US); STANDFELDER, Eugene, M. (US/US); 1000 Racine Avenue, #3101, Sunnyvale, CA 94086 (US).

## Published:

- With international search report.
- Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments.

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 01/33260 A1

(54) Title: PRECONDITIONED CRYSTALS OF LITHIUM NIOBATE AND LITHIUM TANTALATE AND METHODS OF PREPARING THE SAME

(57) Abstract: Crystals of lithium niobate and lithium tantalate are preconditioned to intentionally increase their electrical conductivity, thus providing crystals with an increased ability to reduced surface charging. Reducing surface charging reduces the risk that the crystals may catastrophically discharge, and adversely affect the performance of devices in which the crystal is incorporated.

WO 01/33260

PCT/US99/11339

-1-

**PRECONDITIONED CRYSTALS OF LITHIUM NIOBATE AND LITHIUM  
TANTALATE AND METHODS OF PREPARING THE SAME**

This application is a continuation-in-part of prior U.S. application serial no.  
08/900,179 entitled PRECONDITIONED CRYSTALS OF LITHIUM NIOBATE  
5 AND LITHIUM TANTALATE AND METHODS OF PREPARING THE SAME,  
filed on July 25, 1997.

Field of the Invention

The present invention relates to improved crystals of lithium niobate and  
lithium tantalate and methods of preconditioning such crystals for use in electrical  
10 applications such as surface acoustic wave filter devices.

Background of the Invention

Lithium niobate (LN) and lithium tantalate (LT) are widely used in a variety  
of electronic applications including surface acoustic wave (SAW) signal processing,  
guided-wave optic modulation and switching, and electro-optic laser Q-switching,  
15 and modulation. The physical basis for the suitability of LN and LT crystals for  
these types of applications is their atomic-scale crystal structure, which results in the  
crystals' natural piezoelectric response useful in SAW-based devices, electro-optic  
response, useful in integrated optic devices and pyroelectric response useful in  
pyroelectric detectors. Another characteristic of LN and LT that may be important in  
20 some applications is the optical absorption of the crystal. For example, integrated  
optic devices require a relatively small optical absorption, while other devices, such  
as SAW filters do not require a low optical absorption. In some instances, this

natural physical response of the crystals can complicate crystal processing and adversely effect performance of devices in which the crystals are incorporated.

5 A crystal's pyroelectric or piezoelectric response causes the external surfaces of a fabricated crystal to become electrically charged in response to a change in temperature of the crystal or in response to a mechanical stress applied to the crystal. These electrical surface charges can spontaneously short, with associated sparking causing dramatic processing or performance failure, or even crystal fracture. One common example of such performance failure is an unacceptably high bit-error-rate of LN-based SAW filters used in digital radio applications. In order to avoid such types of failures, current production protocols for these types of filters include extensive and costly device testing designed to eliminate those filters prone to such spurious pyroelectric or piezoelectric induced failures.

10 The process of incorporating LN or LT crystals into electronic devices often includes steps that result in exposing the crystals to conditions that invoke an untimely and unwanted pyroelectric or piezoelectric response. In an effort to reduce the risk of problems associated with the unintended build up of surface charges, for example catastrophic discharge of these charges during manufacture, device manufacturers have had to take steps that add significantly to the cost, time, and complexity of incorporating the crystals into devices.

15 For LN and LT crystals manufactured by conventional methods, surface charges can eventually decay with time as they are neutralized by the movement of free charge from within the crystal itself or from the surrounding environment. This natural decay occurs after the surface charge develops and does nothing to mitigate or minimize the degree to which the surface of the crystal becomes charged as a result of the crystal's natural piezoelectric or pyroelectric response.

20 In view of the increasing demand for reliable LN and LT crystals for applications such as surface acoustic wave filter devices, guided wave optic modulation and switching, and electro-optic Q-switching and modulation, the need exists for LN and LT crystals that continue to exhibit properties that make them desirable for such applications and that do not suffer from the drawbacks associated with the buildup of excessive spurious pyroelectric or piezoelectric surface charges.

#### Summary of the Invention

25 In accordance with the present invention, crystals of LN or LT are preconditioned to increase the ability of the crystal to reduce electrical charging of the crystal surface. Crystals of the present invention are able to reduce electrical

WO 01/33260

PCT/US00/41939

-3-

charging by effectively reducing or dissipating the buildup of surface electric charges (caused by the natural pyroelectric or piezoelectric response of the crystal) preferably as fast as the charges are generated.

The present invention also relates to a method for preconditioning or an LN or LT crystal to increase the crystal's ability to reduce electric charging of the crystal's surface. In a preferred embodiment of the method aspect of the present invention, the ability of the crystal to reduce electric charging of the crystal's surface is increased by exposing the crystal to a combination of heat and a chemically reducing atmosphere to increase the free electron density within the crystal, followed by a controlled quenching of the resulting crystal to a temperature ranging between about 250°C to about 100°C. After the crystal is quenched it may be cooled to room temperature under either an oxidizing or a reducing atmosphere.

This present invention provides crystals which can effectively minimize the buildup of electric charges on the crystal surface that are induced by the crystal's natural pyroelectric or piezoelectric response, particularly those surface charges that build up as a result of mechanical stress or temperature change not associated with the normal operation of the device in which the crystal is incorporated. In a preferred embodiment, the preconditioned crystal is able to reduce surface charging by neutralizing or dissipating these charges as fast as they are generated.

#### 20 Detailed Description of the Preferred Embodiment

The LN (the compound formed from  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) and LT (the compound formed from  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) crystals of the present invention exhibit piezoelectric and pyroelectric responses that make the crystals suitable for applications such as surface acoustic wave (SAW) signal processing, guided-wave optic modulation and switching, and electro-optic laser Q-switching and modulation. The present invention is described below in the context of LN crystals; however, the description is believed to be equally applicable to other types of crystals such as LT.

LN and LT crystals can be grown by a number of techniques, the best known of which is the Czochralski technique. A summary of the Czochralski technique can be found in Current Topics and Material Science, Vol. 1, E. Kaldis editor, North Holland Publishing Co., 1978, ch. 7 by Dr. Armin Rauber, p. 543-48, which is herein incorporated by reference. LN crystals grown by the Czochralski technique are achieved by pulling LN from a melt. Nearly any kind of conventional crystal pulling apparatus can be used. The crucible in which the LN is heated can be platinum.

WO 01/33264

PCT/US98/41939

-4-

There are no special demands for the atmosphere, with air in many situations being preferred.

As noted in the background of the invention, LN crystals exhibit a natural piezoelectric and pyroelectric response. As a result, as illustrated in the Comparative Example set forth below, LN crystals in the form of wafers build up surface charges when subjected to a temperature change, such as those encountered when such crystals are processed and incorporated into electrical devices, or when the devices are used. These surface charges, which can take extended periods of time (e.g., 15-20 hours) to dissipate naturally, can cause sparking or shorting, which can lead to device malfunction or failure or even crystal fracture. In contrast, as described in the Example that follows the Comparative Example, preconditioned LN wafers of the present invention are able to effectively reduce the buildup of at least a portion of surface charges resulting from the crystal's natural pyroelectric response. By effectively reducing surface charging, (1) the risk of sparking is reduced, and the risk of device failure can be reduced; and (2) the need for costly and time intensive processing steps normally used to reduce the buildup of surface charging is avoided.

While not intended to be limited to any particular theory, it is believed that the observed reduction in surface charging for preconditioned crystals of the present invention is a result of the increased electrical conductivity of the preconditioned crystals compared to crystals that have not been preconditioned. Preferably, the crystal's electrical conductivity is increased without a significant change in other physical and electrical properties that make the crystal desirable for its intended purpose. The increase in electrical conductivity is believed to result from an effective change in the oxidation state of a portion of the niobium or tantalum from a +5 oxidation state to a +4 oxidation state. The resulting increase in electron density is believed to increase the electronic conductivity of the crystal, which allows the crystal to more rapidly neutralize or dissipate surface charges resulting from the natural piezoelectric or pyroelectric response of the crystal. A preferred process for preconditioning LN crystals is described below. Other techniques capable of increasing the electronic conductivity of the crystal without adversely affecting the other physical and electrical properties of the crystal can also be used to increase the ability of a LN or LT crystal to reduce surface charging in accordance with the present invention. The specific process described below is preferred, due to its simplicity and ease of control.

LN or LT crystals of the present invention have been treated to increase the crystal's ability to neutralize or dissipate electrical charges on the crystal surface. Preconditioned crystals that have been preconditioned using the method of a preferred embodiment, unlike crystals that have not been preconditioned, exhibit a color ranging from light gray to dark blue or black. The crystals may be lightly colored or they may be opaque, depending on the conditions that are used to precondition the crystal. In view of this color change, the preconditioned crystals of the preferred embodiment are preferred for applications where optical absorption is not a critical crystal property. The preconditioned crystals, after being exposed to conditions that invoke a pyroelectric response, exhibit a surface charge that is less than the surface charge that is observed from crystals exposed to the same conditions that have not been preconditioned according to the present invention. In certain situations, as described below in the Example, preconditioned crystals of the preferred embodiment do not exhibit any measurable pyroelectric charge after being exposed to a temperature change that normally invokes a pyroelectric response that results in the formation of a measurable surface charge.

One process for preconditioning an LN crystal in accordance with the present invention involves exposing wafers of LN crystals to heat under a chemically reducing atmosphere. After the wafers are exposed to the desired temperature for a predetermined period of time, they are quenched by cooling the crystals to a temperature ranging between about 250 C° to about 100°C under a chemically reducing atmosphere. The quenched crystals are then preferably allowed to cool to room temperature under either a reducing atmosphere or an oxidizing atmosphere, such as air. Suitable preconditioning of LN crystal wafers can be achieved by exposing the wafers to target temperatures in an oven greater than about 500°C under an 85% nitrogen gas and 15% hydrogen gas atmosphere for dwell times on the order of about one to about 200 minutes. After the wafers have been exposed to the target temperature for the predetermined period of time they can be quenched in the oven by cooling the crystals in the oven under the same reducing atmosphere under which they were initially heated or under a different reducing atmosphere. It is preferred that the crystals be quenched under a reducing atmosphere, (as opposed to an oxidizing atmosphere) to avoid a reversal of the reduction that occurred at the higher temperatures. The purpose of the quench is to cool the crystals while maintaining the non-equilibrium condition that results from the initial heating step under the chemically reducing atmosphere. Without being bound by theory, it is believed that

WO 01/33260

PCT/US99/41939

-6-

initial heating step under a chemically reducing atmosphere imparts a metastable condition to the crystal wherein the crystal is not at equilibrium with respect to its oxygen content. It is believed that the quenching step effectively "locks in" this metastable state. To effectively lock in this non-equilibrium condition, it is believed  
5 necessary to carry out the quenching step under a chemically reducing atmosphere in order to minimize or avoid the reversal of the reduction achieved in the initial heating step. Once the crystals reach a temperature of about 100°C or less, they can be cooled to room temperature under either a chemically reducing atmosphere or an oxidizing atmosphere. If cooling of the quenched crystal is to be carried out under an  
10 oxidizing atmosphere, it is preferred that the introduction of the oxidizing atmosphere occur after the temperature of the crystal has dropped below about 100°C, so as to minimize any oxidation of the reduced crystal.

As illustrated in the Example that follows, the preconditioned crystal wafers that have been exposed to conditions that invoke a pyroelectric response exhibit  
15 surface charges that are less than the surface charges that build up on identical wafers that have been exposed to the same conditions but have not been preconditioned in accordance with the present invention. In addition, when a detectable surface charge is observed, the length of time required for the surface charge to decay below detectable levels using a conventional electrostatic field meter is less for  
20 preconditioned crystals compared to crystal wafers that have not been preconditioned.

In addition to those described above and in the Example that follows, other target temperatures, heat up and cool down rates, dwell times and atmospheres suitable for increasing the ability of the crystal to reduce surface charging without  
25 adversely affecting the desirable performance properties of the crystal can be employed. For example, in addition to the hydrogen and nitrogen gas mixture described below, other gases such as hydrogen alone, nitrogen alone, argon, water, carbon dioxide, carbon monoxide, and combinations thereof can be used in accordance with the present invention. A combination of 85% nitrogen gas and  
30 15% hydrogen gas is preferred because of its ready availability from numerous commercial sources. It is contemplated that different gas mixtures will provide different results so far as the extent of the reduction that is achieved.

The rate at which the crystal wafers are heated is not believed to be critical. Effective preconditioning of LN crystals can be achieved at heat up rates of about  
35 6°C to about 7°C per minute. Likewise, the cool down rate is not believed to be



WO 01/33240

PCT/US99/41999

-7-

critical and effective preconditioning of LN crystals can be achieved at cool down rates ranging from about 0.5°C to about 100°C per minute have provided satisfactory results. Other heating rates and cooling rates that are either greater or less than those set forth above may also be used.

- 5 Effective preconditioning is achieved at oven temperatures above 500°C. Preferably, the oven temperature ranges from about 500°C to up to about 1,140°C (the Curie temperature for lithium niobate) and most preferably from about 750°C up to about 1,140°C. The higher temperatures are preferred because they provide a greater increase in the ability of the crystal to reduce surface charging compared to temperatures near the lower end of the ranges. For oven temperatures closer to the lower end of the ranges noted above, an increase in the ability of the crystal to reduce surface charging is observed, but the increase is not as great compared to the increase observed at the higher temperatures. An increase in the ability of the crystals to reduce surface charging is also observed at temperatures below about 500°C although such increases are less than those observed at temperatures greater than 500°C. As discussed above, depending upon the effect of the preconditioning on other properties of the crystal, the lower temperatures may be suitable and in fact preferred.

- 10 The dwell times that the crystals are exposed to the target temperature in accordance with the present invention can vary. Increasing the dwell times for a given target temperature and atmosphere should increase the ability of a crystal to reduce surface charge build up compared to crystals exposed to the target temperature for shorter dwell times. Shorter dwell times are preferred from the standpoint of minimizing process times and energy requirements for the process.

- 15 In accordance with one method of carrying out a process in accordance with the present invention, towards the end of the quenching step the atmosphere around the crystals can slowly be converted to an oxidizing atmosphere once the crystals reach a temperature of about 100°C or less. Avoiding contact of the crystals with an oxidizing atmosphere at temperatures above 100°C is preferred in order to avoid the oxidation of the already reduced crystals.

- 20 As set forth in more detail below in the Comparative Example and the Example that follows, preconditioned LN crystal wafers of the present invention that have been exposed to conditions that invoke a natural pyroelectric response, exhibit surface charges that are less than the surface charges observed on conventional LN wafers that have not been preconditioned and have been exposed to the same conditions.
- 25
- 30
- 35

Comparative Example

This comparative example illustrates the natural pyroelectric response of a conventional LN crystal that has not been preconditioned in accordance with the present invention.

5 A wafer of LN 76 mm in diameter and 0.5 mm thick oriented with the surface normal to the 64° rotated y-direction was prepared using the Czochralski method and a conventional fabrication method. The wafer was polished on one side and was colorless and translucent. The wafer was electrically neutralized on a hot plate at 125°C. Following electrical neutralization, the wafer was cooled to 80°C over 45  
10 minutes and held at 80°C using the same hot plate. Using a laboratory electrostatic field meter available under the trademark Digital Stat-Arc 2, Model No. 282-1 from Monroe Electronics, the wafer surface was measured to have a charge of at least  $5 \times 10^{-9}$  coulombs based on the total surface area of the wafer. The surface charge was monitored continuously and recorded every five minutes. After roughly about  
15 one hour at 80°C the surface charge was remeasured and observed to decay slowly to approximately 60 percent of the original surface charge. It was only after an extended period of about 15 hours at 80°C, that the total surface charge was observed to dissipate to a level below  $5 \times 10^{-11}$  coulombs based on the total surface area of the wafer at 80°C, the detection limit of the electrostatic field meter.

20 In this comparative example the surface charge and its decay was observed at 80°C. At room temperature the length of time needed to allow the surface charge to decay below detectable limits would be even longer.

This comparative example illustrates the surface charging of an LN wafer resulting from the natural pyroelectric response of LN and the length of time needed  
25 to naturally dissipate the built-up charge.

Example

In this example, LN wafers are preconditioned to increase their ability to reduce surface charging in accordance with the present invention.

30 Wafers of LN were cut from the same boule that served as the source of the wafer in the Comparative Example. The wafers were polished and lapped in an identical manner as the wafer described in the Comparative Example. These wafers were placed in a sealed oven through which a mixture of 85% nitrogen gas and 15% hydrogen gas was flowed at a rate of approximately 1.5 liters per minute. The oven comprised a three-zone tube furnace with a horizontal, 4-inch diameter alumina  
35 process tube. The wafers were supported by alumina carriers placed in the center of

the process tube. The alumina process tube extended out of the furnace so that its ends were exposed and remained cool. O-ring seals on the alumina process tube provided a sealed furnace cavity. The wafer was loaded into the process tube, which was then sealed with end caps. The gas flow was initiated and the furnace heating schedule begun. The furnace temperature was increased from room temperature to the target temperature at a rate of about 6.7°C per minute. Once the target temperature was reached, the temperature was maintained for a predetermined dwell time. After the dwell time, the furnace was allowed to cool naturally, while the crystals remained in the chemically reducing atmosphere until their temperature reached less than 100°C. After reaching less than about 100°C, the atmosphere around the crystals was slowly changed to an oxidizing atmosphere by introduction of air into the oven. After reaching room temperature, the wafers were removed from the furnace and their visual appearance was observed qualitatively and recorded. X-ray diffraction analysis confirmed the original crystal structure of the material.

The preconditioned wafers were subjected to the same hot plate treatment described in the Comparative Example to ascertain the surface charge of the wafers after being exposed to a temperature change and the charge decay time required for the surface charge to fall below the  $5 \times 10^{-11}$  coulomb lower detection limit of the electrostatic field meter. For those wafers where the target temperature was set at 500°C or greater and the wafer wherein the target temperature was 400°C and the dwell time was 200 minutes, the surface charge measured immediately before, during and after completion of cooling to 80°C was below the detection limit of the electrostatic field meter. From this observation, it was presumed that the charge had decayed in less than 1 second. The surface resistivity of the wafers was determined using a Keithley Instruments Model 487 picammeter/voltage source together with a Model 8008 resistivity test fixture. The surface resistivity was measured by applying a voltage of 200 volts across the circular gap between the two electrodes. The electrodes were circular (one larger doughnut-shaped electrode, and a smaller circular-shaped one located within the larger electrode) and were contacted to the polished wafer surface using conductive rubber. The "effective perimeter" of the circular electrode was 16.97 centimeters (6.68 inches) and the gap width was 0.32 centimeters (1/8 of an inch). The surface resistivity  $\rho$  is given by  $6.68/0.25 \times U/I = 53.4 \times U/I$ , where U is the 200 volts applied, and I was the current across the gap read about one minute after applying the voltage, when the display was stable. The results are summarized in Table 1.

Table 1

Furnace Target Temperature (°C)	Dwell Time (minutes)	Color	Surface Charge (coulombs)	Surface Resistivity (ohms)	Charge Decay Time at 80°C (hrs)
80°C (Comparative Example)	-	colorless/ translucent	$5.0 \text{ E-}9$	-	16+
400	1	very light grey- colorless/ translucent	$5.0 \text{ E-}9$	$9.11 \text{ E+}13$	16+
400	200	grey/translucent	$<5.0 \text{ E-}11$	-	<1 sec
500	1	grey/translucent	$<5.0 \text{ E-}11$	$1.2 \text{ E+}14$	<1 sec
550	1	grey/translucent	$<5.0 \text{ E-}11$	-	<1 sec
650	1	dark grey/ translucent	$<5.0 \text{ E-}11$	$1.8 \text{ E+}12$	<1 sec
700	1	black/opaque	$<5.0 \text{ E-}11$	-	<1 sec
750	1	black/opaque	$<5.0 \text{ E-}11$	$2.1 \text{ E+}10$	<1 sec
800	1	black/opaque	$<5.0 \text{ E-}11$	$6.4 \text{ E+}10$	<1 sec
1030	1	black/opaque	$<5.0 \text{ E-}11$	$1.7 \text{ E+}8$	<1 sec

5 This example illustrates how preconditioned LN crystal wafers of the present invention effectively reduce charging of the surface of an LN crystal wafer.

10 It is believed that the concepts of the present invention can easily be applied to various LN or LT crystals having a wide variety of physical characteristics, such as wafers of varying diameters, thicknesses and orientations. This can be accomplished by selecting appropriate furnace temperatures, dwell times, chemically reducing atmospheres and other parameters. The concepts of the present invention could also be applied to wafers either before or after the wafers have been polished, or even to slabs of crystal material. In addition, the method of the present invention may be performed at different stages of the manufacturing of devices, such as after cleaning or metal deposition on the wafers.

WO 01/33260

PCT/US00/41939

-11-

The advantages provided by preconditioned crystals of the present invention and the method of preconditioning crystals in accordance with the present invention are applicable to LN and LT crystals that are subjected to manufacturing conditions that invoke either a pyroelectric or piezoelectric response that results in the buildup of unwanted surface charges. The ability of crystals preconditioned in accordance with the present invention to reduce the build up of surface charges is not believed to adversely affect the ability of the crystal to perform in its intended manner. For instance, for SAW based devices, the frequency of the mechanical stress encountered in normal operation and the resulting response is high enough that any increase in the rate of dissipation of the surface charge buildup, resulting from preconditioning the crystal in accordance with the present invention does not affect the performance of the device incorporating the crystal. On the other hand, the preconditioned crystals of the present invention are able to effectively reduce the unwanted surface charge buildup resulting from temperature changes or mechanical stresses originating from the process of manufacturing the device in which the crystal is incorporated, or occurring during use of the device, because the frequency of the mechanical stress or temperature change is much less than the frequency encountered in normal operation.

The embodiments of the invention in which an exclusive property or privilege is claimed are defined as follows:

1. A method for preconditioning a lithium niobate or lithium tantalate crystal to increase the crystal's ability to reduce electric charging of the crystal surface comprising:

heating the crystal under a chemically reducing atmosphere; and  
quenching the crystal by reducing its temperature to below about 250°C under a chemically reducing atmosphere.

2. The method of Claim 1, wherein the crystal is quenched by reducing its temperature to between about 250°C to about 100°C under a chemically reducing atmosphere.

3. The method of Claim 2, further comprising a step of cooling the quenched crystal to room temperature under an oxidizing atmosphere.

4. The method of Claim 1, wherein the heating step involves heating the crystal to a temperature greater than 400°C.

5. The method of Claim 4, wherein the heating step involves heating the crystal to a temperature ranging between about 400°C to about 1,140°C.

6. The method of Claim 1, wherein the chemically reducing atmosphere comprises gases selected from argon, water, hydrogen, nitrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, and combinations thereof.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
 PCT/US99/41939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(Cl.) : G02B 5/20; C30B 33/06; C31G 23/02;  
 US CL. : 252/334; 117/7; 423/593, 598.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 252/334; 117/7; 423/593, 598.

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data has been searched during the international search (name of data base ext., where practicable, search terms used)  
 EAST, WEST, CA.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Character of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DIHAR, A. et al., Optical Properties of Reduced Lithium Niobate Crystals, Journal of Applied Physics, December 1990, vol. 68, No. 11, pages 5804-5809, especially page 5804 second column.	1, 2, 4-6
Y		3
Y	BERGMANN, G., The Electrical Conductivity of LiNbO <sub>3</sub> , Solid State Communications, 1968, Vol. 6, No. 2, pages 77-79, especially page 77.	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family extent.

* Special categories of cited documents.	* has document not published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application law cited to promote the principle of novelty underlying the invention
* "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	* "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel in view of the information contained in the document in relation to the
* "Y" documents which may have relevance as priority documents or which is relevant to establish the publication date of another document or other documents under consideration	* "Y" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel in view of the information contained in the document in relation to the
* "Z" documents referring to an oral disclosure, an exhibition or other means	* "Z" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel in view of the information contained in the document in relation to the
* documents published prior to the international filing date but later than the priority date document	* documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel in view of the information contained in the document in relation to the

Date of the actual completion of the international search

21 FEBRUARY 2001

Date of mailing of the international search report

07 MAR 2001

Name and mailing address of the ISA/US

Commissioner of Patents and Trademarks  
 Box PCT  
 Washington, D.C. 20531

Filing date (s) (713) 305-3130

Authorized officer

PHILIP C. TUCKER *Philip Tucker*

Telephone No. (703) 304-0651

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998) \*

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 ピーター エフ ボードウイ  
オランダ国 ファルケンスワールド デ エルス 6

(72)発明者 ディーター ハー ユント  
アメリカ合衆国 カリフォルニア サニーヴェイル キンタイア ウェイ 993

(72)発明者 リチャード ジー ノーウッド  
アメリカ合衆国 カリフォルニア サン ノゼ パインウェル コート 5621

(72)発明者 ユージーン エム スタンディファー  
アメリカ合衆国 カリフォルニア サニーヴェイル エスカロン アヴェニュー 1000 ナン  
バー 3101

Fターム(参考) 2H079 DA03 EA24  
4G077 AA02 BC32 BC37 FE05 FE11 HAO1 HA11



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**